

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑪ **DE 3842930 A 1**

②① Aktenzeichen: P 38 42 930.6
②② Anmeldetag: 21. 12. 88
④③ Offenlegungstag: 28. 6. 90

⑤① Int. Cl. 5:
C01 B 13/02
B 01 D 53/02
B 01 J 20/18

DE 3842930 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Reiß, Gerhard, Dipl.-Ing., 5090 Leverkusen, DE

⑤④ Verfahren zur adsorptiven Sauerstoffanreicherung von Luft mit Mischungen aus Ca-Zeolith A Molekularsieben mittels Vakuum-Swing-Adsorption

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sauerstoffanreicherung von Luft mittels der Vakuum-Swing-Adsorption (VSA) mit Ca-Zeolith A-Molekularsieben, wobei die Adsorber der VSA-Anlagen mit Ca-Zeolith A-Molekularsieben, die unterschiedliche Adsorptionscharakteristika aufweisen, gefüllt werden.

DE 3842930 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Sauerstoffanreicherung von Luft unter Einsatz der Vakuum-Swing-Adsorption.

Die direkte Erzeugung von Sauerstoff aus Luft bei Umgebungstemperaturen wird industriell bereits umfangreich mit Molekularsieb-Zeolithen durchgeführt (vgl. z.B. Gas Review Nippon, S. 13, No. 5, 1985. Hierbei wird die bevorzugte Adsorption von Stickstoff gegenüber Sauerstoff (s. Fig. 1) ausgenutzt, d.h. Stickstoff der Luft wird absorbiert, die weniger stark adsorbierten Komponenten wie Sauerstoff und Argon werden beim Durchströmen von Luft durch eine Zeolithschüttung am Austritt dieser Schüttung als Produkt aufgefangen. Die Desorption des adsorbierten Stickstoffs kann z.B. durch Evakuieren der Schüttung erfolgen. Für diesen Fall bezeichnet man diesen Prozeß "VSA" (= Vakuum Swing Adsorption), im Gegensatz zur ebenfalls bekannten "PSA" (= Pressure Swing Adsorption). Einen kontinuierlichen Prozeß erreicht man im VSA-Prozeß durch folgende Verfahrensschritte: a) Durchleiten von Luft durch eine Zeolithschüttung bei z.B. 1 atm; an der Austrittseite wird O₂-reiches Gas abgezogen; b) Evakuieren der Schüttung mit einer Vakuumpumpe auf einen Unterdruck von etwa 100 bis 300 mbar im Gegenstrom der Luftströmung; c) Befüllen der Schüttung mit O₂-Produkt auf 1 atm im Gegenstrom zur Luftströmung.

Bedingt durch diese drei Schritte hat man meist drei Zeolithschüttungen, d.h. Adsorber, die zyklisch betrieben werden.

Die Wirtschaftlichkeit dieser Anlagen wird durch die Investition wie Adsorptionsmittelmengende, Vakuumpumpengröße und insbesondere durch die Betriebskosten wie Stromverbrauch der Vakuumpumpe beeinflusst. Ziel jeder Entwicklung ist deshalb die Optimierung zwischen Molekularsiebmengende, Vakuumpumpengröße und Energieverbrauch der Vakuumpumpe. Bisher ging die Entwicklung des Molekularsiebes in Richtung hoher Stickstoffadsorption, wodurch zwangsläufig die Zeolithmenge reduziert werden konnte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein energie günstiges Verfahren zu finden. Es wurde nun gefunden, daß im Falle der O₂-Anreicherung von Luft mittels des VSA-Prozesses mit Ca-Zeolith A der Energieverbrauch der Vakuumpumpe reduziert werden kann, wenn die Zeolithschüttung eines Adsorbers aus separaten Schüttungen zweier oder dreier Molekularsiebe des Tapes Ca-Zeolith A verschiedener Adsorptionsvermögen für Stickstoff besteht, wobei sich in der Lufteintrittsseite des Adsorbers die Zeolithschüttung mit niedrigster Stickstoffadsorption und an der Adsorptionsaustrittsseite die Zeolithschüttung mit höchster Stickstoffadsorption befindet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Sauerstoffanreicherung von Luft mittels der Vakuum-Swing-Adsorption (VSA) mit Ca-Zeolith-A-Molekularsieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Adsorber der VSA-Anlagen mit Ca-Zeolith-A-Molekularsieben, die unterschiedliche Adsorptionscharakteristika aufweisen, gefüllt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird prinzipiell wie herkömmliche PSA bzw. VSA-Verfahren durchgeführt. Einschlägige Verfahren werden z.B. in EP-A 01 58 268 beschrieben.

Bei den eingesetzten Ca-Zeolith-A-Molekularsieben handelt es sich ebenfalls um bekannte Materialien, die z.B. aus DE-OS 34 24 144 und DE-OS 37 18 673 bekannt

sind.

Die Füllung der Adsorber kann in beliebiger Weise erfolgen, es muß nur gewährleistet sein, daß die unterste Schicht des Adsorbers aus Molekularsieb mit der geringsten Adsorptionsleistung für Stickstoff besteht.

Weitere Parameter, die nach Möglichkeit einzuhalten sind, sind folgende:

Bei Adsorption des Stickstoffs unter Überdruck erfolgt die Desorption des Stickstoffs durch reine Druckabsenkung z.B. auf 1 atm mit nachfolgender Desorption mittels einer Vakuumpumpe, mit oder ohne Spülung mit Sauerstoff. Die Temperatur der zu trennenden Luft liegt zwischen -20°C und +50°C, wobei diese Luft auch feucht sein kann.

In vielen Fällen kann es angebracht sein, zur Trocknung des Gastroms zusätzlich eine Schicht bestehend z.B. aus Kieselgel vor die eigentliche Adsorptionsschicht einzusetzen.

Der erfindungsgemäße VSA-Prozeß soll in folgenden Beispielen näher erläutert werden:

Für alle Beispiele bleiben folgende Daten konstant:

Adsorberinnendurchmesser:	550 mm
Adsorberschüthöhe:	2500 mm

mittelporiges Kieselgel am unteren Ende, 70 Liter pro Adsorber Restschüttung Ca-Zeolith A in granulierter Form der Körnung 2-3 mm, Schüttgewicht etwa 650 g/l.

Das Anlagenschema ist aus Fig. 2 zu erkennen, woraus sich auch der Prozessablauf ergibt:

Umgebungsluft wird über Gebläse G, Ventil 11A in Adsorber A (bei 1 bar (abs), 20°C mit 75% rel. Feuchte) eingeleitet. Sauerstoffreiches Gas wird über Ventil 14A, Gebläse R (bei 1 bar (abs)) als Produkt abgezogen. Zeit der Lufttrennung ist 1 Minute. Ventile 12A, 13A sind geschlossen.

Gleichzeitig wird Adsorber B über Ventil 12B und einer Vakuumpumpe V innerhalb einer Minute auf 150 mbar evakuiert, wobei die Ventile 11B, 13B, 14B des Adsorbers B geschlossen sind. Als Vakuumpumpe wurde eine über ein Getriebe einstellbare Ölringpumpe verwendet, wobei deren Fördermenge stets bei 1 bar (abs), 25°C gemessen wurde.

Gleichzeitig wird Adsorber C innerhalb einer Minute mit Produktsauerstoff über Ventil 15, Ventil 13C, von 150 mbar auf 1 bar (abs) aufgefüllt, wobei Ventile 11C, 12C, 14C geschlossen sind.

Beispiel 1 (Vergleich)

Es wurde Ca-Zeolith A-Granulat gemäß der DE-OS 37 18 673, Beispiel 3) eingesetzt. Die H₂O-Restbeladung des aktivierten Zeoliths lag unter 0,5 Gew.-% (nach DIN 8948, P₂O₅-Methode), die Stickstoffadsorption betrug bei 1 bar (abs), 25°C, 14 NI/kg. Die Zeolithmenge pro Adsorber betrug 346 kg. Gemäß obiger Verfahren, Fig. 2 wurde eine O₂-Produktmenge von 20,5 Nm³/h, mit 93% O₂-Gehalt gewonnen. Die Vakuumpumpe hatte eine Saugleistung von 546 m³/h mit einer Stromaufnahme von 11,42 KW. Der spezifische Energieverbrauch betrug demnach 0,599 KWh/Nm³/O₂.

Beispiel 2 (Vergleich)

Es wurde Ca-Zeolith-Granulat entsprechend der DE-OS 34 24 144, Beispiel 2) eingesetzt (340 kg/Adsorber).

Die H₂O-Restbeladung des aktivierten Zeoliths lag unter 0,5 Gew.-%. Die Stickstoffbeladung betrug bei 25°C, 1 bar (abs), 7,5 NI/kg. Gemäß obigem VSA-Verfahren wurde eine Produktmenge von 14,55 Nm³/h (93% O₂) gewonnen. Die Vakuumpumpe hatte eine Saugleistung von 450 m³/h mit einem Energieverbrauch von 9,11 KW. Der spezifische Energieverbrauch betrug deshalb 0,674 KWh/Nm³.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Die Adsorber wurden über der Kieselgelschicht mit 183 dm³ MS-Zeolith des Beispiels 2 und darüber mit 341 dm³ MS-Zeolith des Beispiels 1 (35% zu 65%) gefüllt. Es konnte eine O₂-Produktmenge von 20,3 Nm³/h (93% O₂) gewonnen werden. Die Vakuumpumpe hatte hierbei eine Ansaugleistung von 517 m³/h und eine Stromaufnahme von 10,48 KW, d.h. 0,554 KWh/Nm³ O₂.

Beispiel 4

Die Adsorber wurden aus drei Mischungen aus Ca-Zeolith A gefüllt. Die unterste Zone bestand aus 90 kg Zeolith des Beispiels 2. Darüber befand sich eine Schicht von 60 kg eines Ca-Zeolith-A-Granulats, hergestellt gemäß der Patentschrift (DE-OS 37 18 673, Beispiel 1) mit einer Stickstoffadsorption von 12 NI/kg (1 bar, abs, 25°C). Am oberen Ende der Schüttung befand sich 195 kg Zeolithgranulat des Beispiels 1. Es wurde eine O₂-Produktmenge von 20,13 Nm³/h (93% O₂) erzeugt, die Vakuumpumpengröße betrug 505 m³/h, der Energieaufwand 10,1 KW, d.h. der spezifische Energiebedarf betrug 0,53 KWh/Nm³ O₂.

Beispiel 5 (Vergleich)

Die Zeolithschüttung bestand am oberen Ende des Adsorbers aus 224 kg Granulat des Beispiels 1 und am unteren Ende aus Na-Zeolith X (121 kg) gemäß der deutschen Patentschrift 20 16 838, mit einer N₂-Adsorption von 6,8 NI/kg bei 1 bar, abs. und 25°C. Die O₂-Produktmenge lag bei 16,9 Nm³/h, die Pumpenkapazität betrug 520,5 m³/h, der Energieverbrauch der Pumpe betrug 10,63 KWh, d.h. die spezifische Leistung 0,629 KWh/Nm³.

Die Beispiele 3 und 4 zeigen den Vorteil der Mischung von Ca-Zeolith-A-Mischungen mit unterschiedlichen Adsorptionsvermögen für Stickstoff, demgegenüber zeigt Beispiel 5, daß nicht allein die Abstufung der Schüttung gemäß der Stickstoffadsorption, sondern zusätzlich die separate Mischung des gleichen Zeolithtypes wesentlich wichtig ist.

Patentansprüche

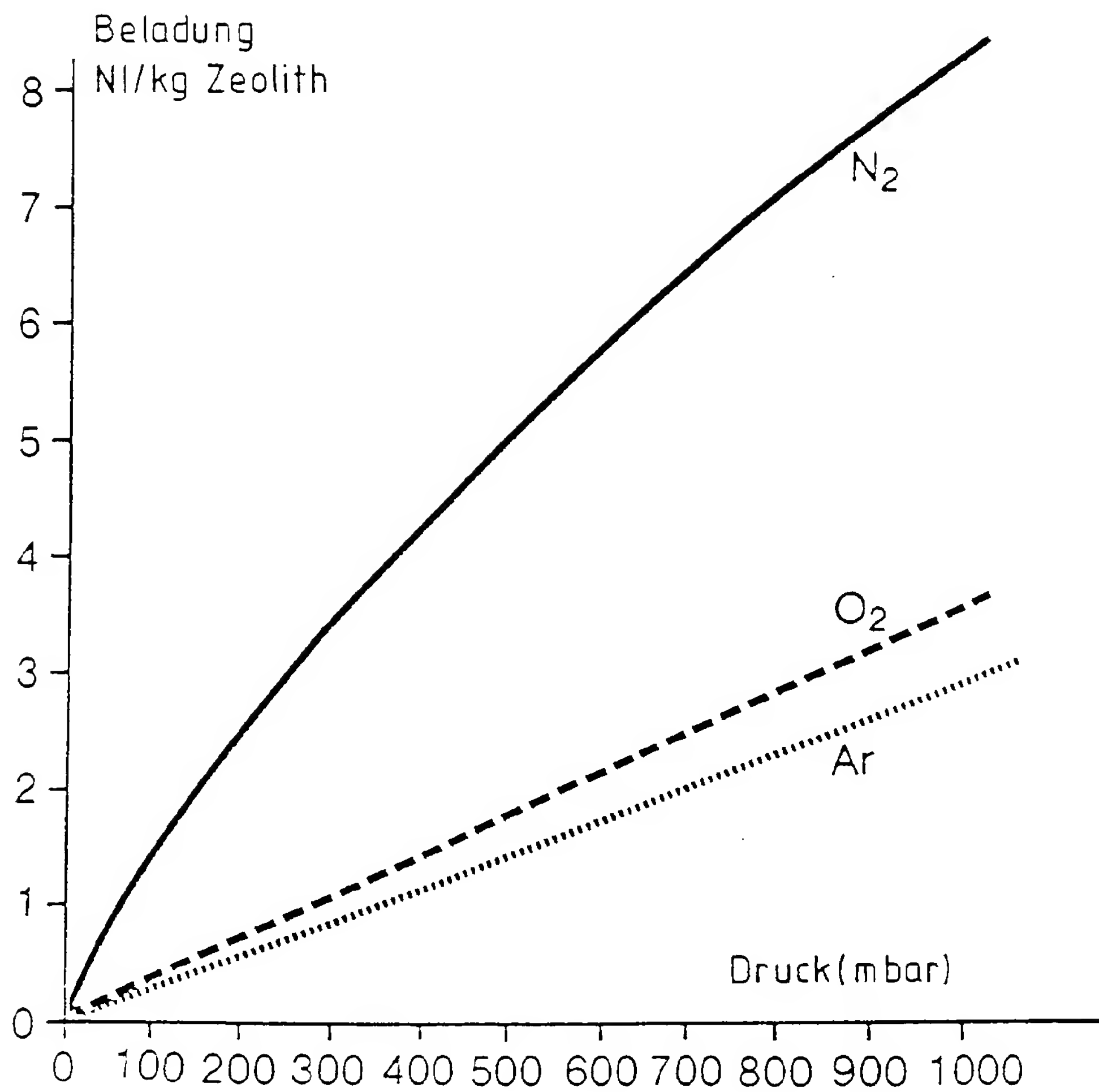
1. Verfahren zur Sauerstoffanreicherung von Luft mittels der Vakuum-Swing-Adsorption (VSA) mit Ca-Zeolith-A-Molekularsieben, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Adsorber der VSA-Anlagen mit Ca-Zeolith-A-Molekularsieben, die unterschiedliche Adsorptionscharakteristika aufweisen, gefüllt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohgaseintrittsseite, d.h. die unterste Schicht des Adsorbers aus Ca-Zeolith A mit der niedrigsten Adsorptionsleistung für Stickstoff besteht, und sich am O₂-Produktende des Adsorbers eine Schicht Ca-Zeolith A mit der höchsten

Adsorptionsleistung für Stickstoff befindet.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Übergang der Zeolithqualitäten vom Adsorbereintritt zum Adsorberraustritt durch mehrere Schichten nahezu fließend erfolgt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

– Leerseite –



N₂-O₂-Ar Adsorptionsisotherme
25 C°, Ca-Zeolith A

FIG.1

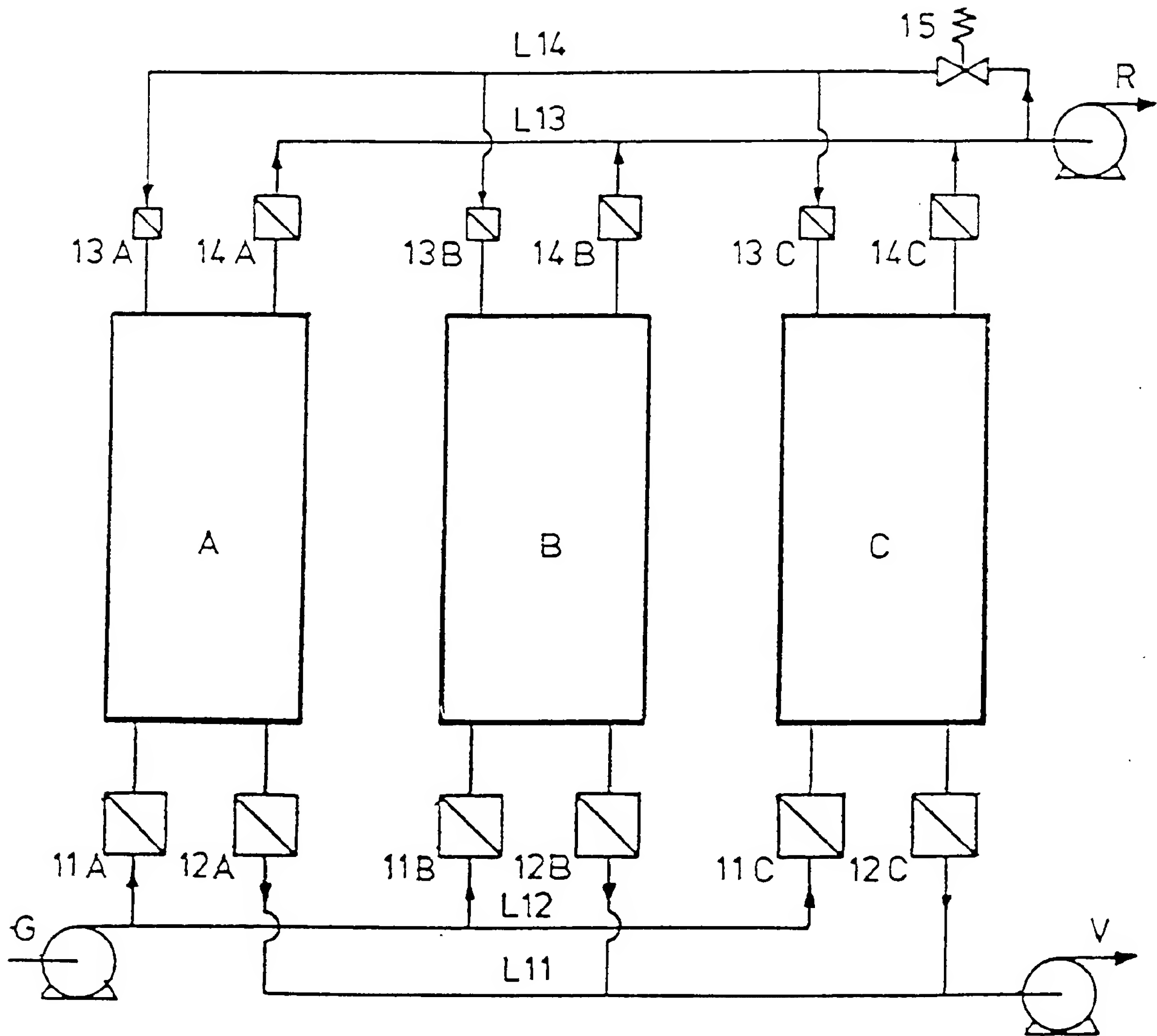


FIG. 2